

WHOLLY AROMATIC LIQUID-CRYSTAL POLYESTER

Publication number: JP6329775

Publication date: 1994-11-29

Inventor: CHIN MASAICHI

Applicant: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO

Classification:

- International: *C08G63/181; C08G63/19; C08G63/60; C08G63/00;*
(IPC1-7): C08G63/60; C08G63/181

- European:

Application number: JP19930119817 19930521

Priority number(s): JP19930119817 19930521

Report a data error here

Abstract of JP6329775

PURPOSE: To obtain the title polyester which has a given melting temp. and is excellent in heat resistance and moldability and a melt of which has optical anisotropy by polymerizing specific monomers. **CONSTITUTION:** The polyester comprises structural units represented by formulae I, II, III, and IV wherein Ar1 to Ar3 are each an optionally substituted 6-18C divalent aromatic group and bonded to one another through an ester bond, the total amount of the units I and the units II being substantially equivalent to the units III, the I/II ratio being 5/95 to 100/0 by mol, and the proportion of the units IV being 0.1-90mol% based on all units. It has a melting temp. of 200 deg.C or higher.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329775

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/60	N P S			
63/181	NNP			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-119817

(22) 出願日 平成5年(1993)5月21日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 陳 政一

大韓民国、ソウル、スンドン区、グイ2洞、35-41

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 全芳香族液晶性ポリエステル

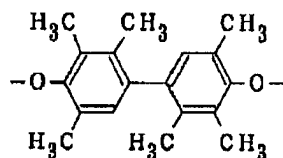
(57) 【要約】

【構成】 ビフェニル残基〔I〕、ハイドロキノン残基〔II〕、芳香族ジカルボン酸残基〔III〕および芳香族ヒドロキシカルボン酸残基〔IV〕より構成され、各構成単位は、互いにエステル結合で連結され、構造単位〔I〕+〔II〕と構造単位〔III〕は実質的に当量であり、構造単位〔I〕のモル数と構造単位〔II〕のモル数との比が5/95~100/0、構造単位〔IV〕が全構成モノマーに対して0.1~90モル%であり、熔融温度が200℃以上である全芳香族液晶性ポリエステル。

【効果】 優れた耐熱性、機械的性質と成形加工性があるので、三次元成形品、フィルム、繊維、容器などに加工することが可能である。また、他の熱可塑性樹脂と混合することによってポリマーアロイ化することもできる。

【特許請求の範囲】

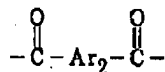
【請求項1】 下記構造単位〔I〕、〔II〕、〔III〕および〔IV〕より構成され（但し、各構成単位は、互いにエステル結合で連結されている）、構造単位（〔I〕+〔II〕）と構造単位〔III〕は実質的に当量であり、構造単位〔I〕のモル数と構造単位〔II〕のモ*



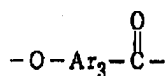
...〔I〕



...〔II〕



...〔III〕



...〔IV〕

（式中、 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 はそれぞれ独立に炭素数6から18の2価の置換基を有していてもよい芳香族基である。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な全芳香族液晶性ポリエステルに関するものである。さらに詳しくは本発明は、耐熱性に優れ、かつ熔融時に光学的異方性を示し、成形加工性に優れた全芳香族液晶性ポリエステルに関するものである。ている。

【0002】

【従来の技術】近年、電気、電子分野、自動車分野の発展に伴い、プラスチックに対しても高性能化の要求が高まり、数多くのプラスチックが開発され、市場に提供されている。中でも、熔融時に光学的異方性を示し、分子鎖が平行に配列する一群の高分子化合物は、サーモトロピック液晶性ポリマーと呼ばれ、成形加工性に優れると共に、成形体の機械的性質が向上することから注目を集めている。液晶性ポリエステルとしては、p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ビフェノールおよびテレフタル酸より得られるポリエステル（特公昭47-47870号公報）、p-ヒドロキシ安息香酸およびヒドロキシナフトエ酸より得られるポリエステル（特開昭54-77691号公報）、ポリエチレンテレフタレート単位とp-ヒドロキシ安息香酸単位とのエステル結合のみからなる共重合ポリエステル（W. J. Jacksonら、J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.）14巻、2043頁

*ル数との比が5/95~100/0、構造単位〔IV〕が全構成モノマーにたいして0.1~90モル%であり、熔融温度が200℃以上である全芳香族液晶性ポリエステル。

【化1】

（1976）、米国特許第3804805号、特開昭51-8395号公報等）などが知られている。しかしながら、p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ビフェノールおよびテレフタル酸より得られるポリエステルは、液晶開始温度が高く、成形加工性に問題があり、p-ヒドロキシ安息香酸およびヒドロキシナフトエ酸より得られるポリエステル、および、ポリエチレンテレフタレートとp-アセトキシ安息香酸により得られるポリエステルは、熱変形温度が低く、耐熱性の低いものであった。

【0003】

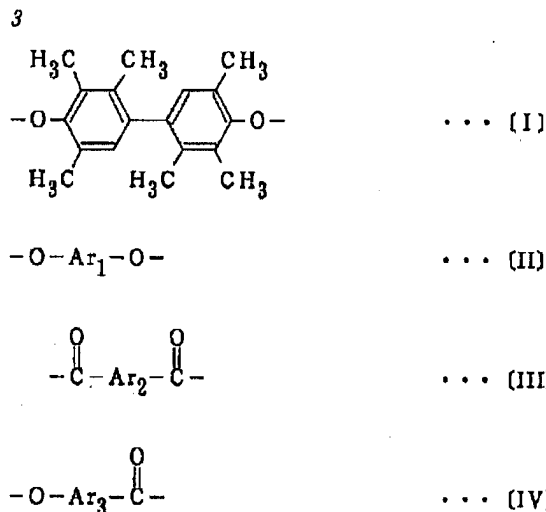
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液晶性ポリマーの上記の問題点を解決し、成形加工性と耐熱性のバランスに優れた、新規の全芳香族液晶性ポリエステルを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記構造単位〔I〕、〔II〕、〔III〕および〔IV〕より構成され（但し、各構成単位は、互いにエステル結合で連結されている）、構造単位（〔I〕+〔II〕）と構造単位〔III〕は実質的に当量であり、構造単位〔I〕のモル数と構造単位〔II〕のモル数との比が5/95~100/0、構造単位〔IV〕が全構成モノマーにたいして0.1~90モル%であり、熔融温度が200℃以上である全芳香族液晶性ポリエステルを提供するものである。

【0005】

【化2】



【0006】式中、 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 はそれぞれ独立に炭素数6から18の2価の置換基を有していてもよい芳香族基であり、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントリレン基、ターフェニレン基などが挙げられ、これらはアルキル基、アルコキシ

基、フェニル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0007】(全芳香族液晶性ポリエステル)の本発明において、全芳香族ポリエステルとは、以下に述べる各構造単位が実質上すべて芳香族(但し、側鎖を有していてもよい)であり、これらがエステル結合で連結されているものをいう。構造単位(I)は、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジオールから、水酸基の水素原子を除いた残基である。構造単位(II)は、芳香族ジオールより水酸基の水素原子を除いた残基である。具体的には、ヒドロキノ

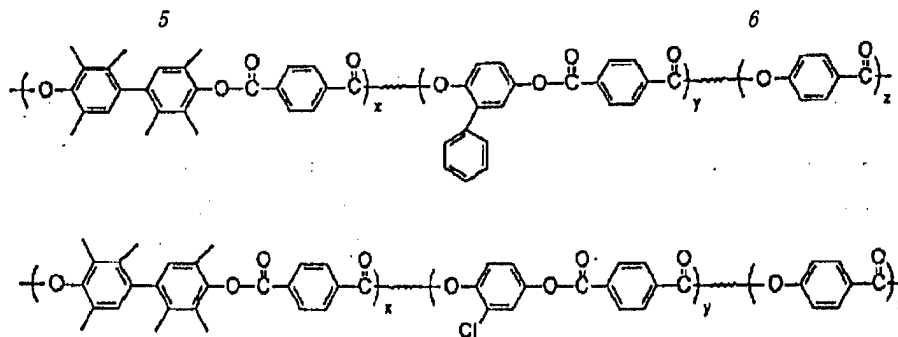
ン残基、ジヒドロキシナフタレン残基、ジヒドロキシビフェニル残基などが挙げられる。これらはアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。水酸基の結合位置は、パラ位、メタ位が好ましいが、特にパラ位が好ましい。構造単位(III)は、芳香族ジカルボン酸化合物より水酸基を除いた残基である。具体的には、テレフタル酸残基、イソフタル酸残基、ナフタレンジカルボン酸残基、ピフェニルジカルボン酸残基、アントラセンジカルボン酸残基などが挙げられる。これらは、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。カルボン酸基の結合位置は、パラ位、メタ位が好ましいが、特にパラ位が好ましい。構造単位(IV)は、芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物より水酸基の水素原子を、カルボン酸基の水酸基を除いた残基である。芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物のヒドロキシ基の位置は、メタ、パラのいずれでもよいが、特に好ましくは

パラ位である。その具体例としては、4-ヒドロキシ安息香酸残基、3-ヒドロキシ安息香酸残基、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸残基、2-ヒドロキシ-7-ナフトエ酸残基、2-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸残基、1-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸残基、4-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸残基、3-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸残基、2-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸残基、1-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸残基、4-ヒドロキシ-4'-ターフェニルカルボン酸残基などが挙げられる。また、これらは、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0008】本発明の全芳香族ポリエステルは、構造単位(I)と構造単位(II)とは実質的に当量である。実質的の当量であるとは、構造単位(I)と構造単位(II)とのモル比(I)/(II)が、0.9~1.1、好ましくは、0.95~1.05である。このことは、必ずしもこの全芳香族ポリエステルが、構造単位(I)と(II)とからなるポリエステルブロックと構造単位(II)と(III)とからなるポリエステルブロックとのブロックコポリエステルであることを意味するものではない。即ち、このようなブロックコポリエステルの他に各構造単位が無作為に結合しているランダムコポリエステル(無作為といっても、各構造単位がエステル結合で連結していることにより、それらの配列には自ら制限があることには言うまでもない)を包含するものである。本発明の全芳香族ポリエステルは、十分に分子量の大きいものであるべきであり、その熔融温度が200℃以上のものである。また、対数粘度が0.3以上、好ましくは0.5以上である。本発明の全芳香族液晶性ポリエステルは典型的には次のような構造として例示することができる。

【0009】

【化3】



【0010】（全芳香族液晶性ポリエステル）の製造

一般的説明

本発明の全芳香族液晶性ポリエステルは、エステル結合形成に関して、合目的な任意の方法によって製造することができる。この全芳香族液晶性ポリエステルがビフェノール化合物（〔I〕に対応）と芳香族ジヒドロキシ化合物（〔II〕に対応）と芳香族ジカルボン酸化合物（〔III〕に対応）と芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物（〔IV〕に対応）とのコポリマーに相当するものであることからすれば、これらの化合物をエステル形成条件下に反応させる方法が典型であるといえる。この場合の「エステル形成条件下」とは、直接エステル化（縮合により生成する水を加熱／共沸等によって除去する場合、または、適当な縮合剤を使用する場合を含む）する他に、原料化合物の反応基の少なくとも一方をその機能*

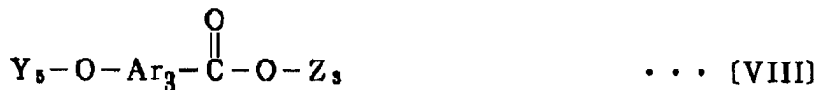
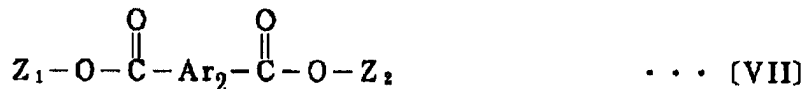
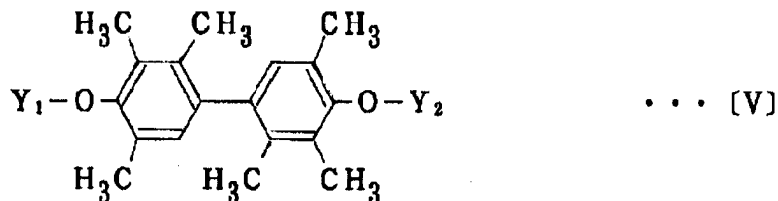
*誘導体の形で反応させる場合、例えば、芳香族カルボン酸を酸ハライド（例えば酸クロライド）や酸無水物（特に、混合酸無水物）とし、ジオールと反応させる場合、ヒドロキシル基をそのアシル誘導体の形で芳香族カルボン酸と反応させる場合、及び、芳香族カルボン酸をエステル誘導体の形で反応させる場合、その他を包含するものである。

【0011】具体的な製造方法

本発明の全芳香族ポリエステルの具体的な製造方法の一つは、下記一般式で示される化合物〔V〕、〔VI〕、〔VII〕、〔VIII〕より、化合物〔IX〕を脱離させることからなるものである。

【0012】

【化4】



【0013】（式中、 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 はそれぞれ独立に炭素数6から18の2価の置換基を有していてもよい芳香族基である。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 および Y_5 は、同一または異種の $\text{H}-$ 、 $\text{R}^1-\text{CO}-$ であり、 R^1

は炭素数1～6の炭化水素基である。 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同一または異種の $\text{HO}-$ 、 $\text{R}^2\text{O}-$ であり、 R^2 は炭素数1～8の炭化水素基である。 Y_i 及び Z_j は、式〔V〕～〔IX〕で使用された $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_5$ のいずれかなら

びに $Z_1 \sim Z_3$ のいずれかをそれぞれ示す。) 化合物 [V] ~ [VIII] の反応によって脱離する式 [IX] の化合物は、 Y_1 および Z_1 がそれぞれ化合物 [V] ~ [VIII] で使用した $Y_1 \sim Y_3$ および $Z_1 \sim Z_3$ に対応する化合物である。

【0014】重縮合反応が直接エステル化の場合、 $Y_1 \sim Y_3$ が水素原子、 $Z_1 \sim Z_3$ が水酸基である。機能誘導体による例えば脱モノカルボン酸重縮合反応の場合は、例えば $Y_1 \sim Y_3$ が R^1-CO- 、 $Z_1 \sim Z_3$ が水酸基であって、脱離する化合物はもちろん R^1-COOH であり、脱アルコール重縮合反応の場合は、例えば $Y_1 \sim Y_3$ が水素原子、 $Z_1 \sim Z_3$ が R^2-O- であって、脱離する化合物は勿論 R^2-OH である。なお、式 [V] ~ [VIII] の化合物で使用された $Y_1 \sim Y_3$ および $Z_1 \sim Z_3$ がそれぞれ2種類以上である場合は、式 [IX] の脱離化合物も理論上はそれらの順列組合わせに相当する数だけ存在することになる。

【0015】一般式 [V] の Y_1 、 Y_2 は、水素原子および R^1-CO- であり、 R^1 は炭素数1~6の炭化水素基である。 R^1 の具体的な例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-アミル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル基等を挙げることができる。特に好ましくは水素原子、および、 R^1-CO- で示される基で、 R^1 がメチル、エチル、フェニル基である。

【0016】一般式 [VI] の Y_3 、 Y_4 は、水素原子および R^1-CO- であり、 R^1 は炭素数1~6の炭化水素基である。 R^1 の具体的な例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-アミル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル基等を挙げることができる。特に好ましくは、水素原子、および、 R^1-CO- で示される基で、 R^1 がメチル、エチル、フェニル基である。

【0017】一般式 [VII] の Z_1 、 Z_2 は、水酸基および R^2-O- であり、 R^2 は炭素数1~6の炭化水素基である。 R^2 の具体的な例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-アミル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル基等を挙げることができる。特に好ましくは、水酸基、および、 R^2-O- で示される基で、 R^2 がフェニル基、メチル、エチルである。

【0018】一般式 [VIII] の Y_5 は、水素原子および R^1-CO- であり、 R^1 は炭素数1~6の炭化水素基である。 R^1 の具体的な例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-アミル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル基等を挙げることができる。特に好ましくは、水素原子、および、 R^1-CO- で示される基で、 R^1 がメチル、エチル、フェニル基である。 Z_3 は、水酸基および R^2-O- であり、 R^2 は炭素数1~6の炭

化水素基である。 R^2 の具体的な例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-アミル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル基等を挙げることができる。特に好ましくは、水酸基、および、 R^2-O- で示される基で、 R^2 がフェニル基、メチル、エチルである。

【0019】本発明の全芳香族液晶性ポリエステルは、前記の [V] ~ [VIII] の化合物から、例えば、次の方法によって製造することができる。

①ジアシロキシモノマー [V]、[VI] とジカルボン酸モノマー [VII] とアシロキシルカルボン酸モノマー [VIII] から脱モノカルボン酸による重縮合反応によって製造する方法。

②ジヒドロキシモノマー [V]、[VI] とジカルボン酸ジエステルモノマー [VII] とヒドロキシルカルボン酸エステルモノマー [VIII] から脱モノアルコールによる重縮合反応によって製造する方法。

③この他にも [V] ~ [VI] の構成モノマーの $Y_1 \sim Y_3$ および $Z_1 \sim Z_3$ の種類によっては、脱水や脱エステル等が起こることもある。

①の方法の脱モノカルボン酸重縮合反応においては、脱離するモノカルボン酸が酢酸である場合が主に用いられる。②の方法の脱モノアルコール重縮合反応においては、フェノールが脱離成分である場合が主に用いられる。①の方法の脱モノカルボン酸重縮合反応は、無触媒で進行するため好適な方法である。②の方法の脱モノアルコール重縮合反応の触媒としては、酢酸第1スズ、酸化アンチモン、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウムなどの金属触媒が用いられる。

【0020】重縮合反応において、温度、加熱時間、圧力などの重合条件は、使用する反応物および所望する重合度に依存して変化させることができるが、一般的には、不活性ガス下で約400℃までの加熱により酢酸あるいはフェノールを留出させながら重合を行うのが普通である。また、一般に、重合終期には反応系内を減圧状態にして、反応を完結させることが好ましい。また、重縮合反応を途中で止めて反応物を取り出し、続いて固相にて重合させ最終製品とすることもできる。

【0021】(全芳香族液晶性ポリエステルの製造に使用される化合物の例) 本発明による一般式 [V] は、2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオールおよびその機能誘導体である4,4'-ジアセトキシ-2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-1,1'-ビフェニル、4,4'-ジプロポキシ-2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-1,1'-ビフェニルなどである。

【0022】本発明による一般式 [VI] で示される化合物としては、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、エチルハイドロキノン、*n*-プロピルハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、*n*-ブチルハイドロ

キノン、イソブチルヒドロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン、シクロヘキシルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、ブromoヒドロキノン、ヨードヒドロキノン、4,4'-ビフェノール、2,2',5,5'-テトラメチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオールおよびそれらの機能誘導体であるジアセトキシ-ヒドロキノン、ジアセトキシ-メチルヒドロキノン、ジアセトキシ-エチルヒドロキノン、ジアセトキシ-*n*-プロピルヒドロキノン、ジアセトキシ-イソプロピルヒドロキノン、ジアセトキシ-*n*-ブチルヒドロキノン、ジアセトキシ-イソブチルヒドロキノン、ジアセトキシ-*t*-ブチルヒドロキノン、ジアセトキシ-シクロヘキシルヒドロキノン、ジアセトキシ-フェニルヒドロキノン、ジアセトキシ-クロロヒドロキノン、ジアセトキシ-ブromoヒドロキノン、ジアセトキシ-ヨードヒドロキノン、4,4'-ジアセトキシ-ビフェニル、4,4'-ジアセトキシ-2,2',5,5'-テトラメチル-1,1'-ビフェニルなどである。

【0023】本発明に用いられる一般式〔VII〕で示される化合物としては、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ブromoテレフタル酸、およびそれらの機能誘導体であるテレフタル酸モノメチル、テレフタル酸モノエチル、テレフタル酸モノプロピル、テレフタル酸モノフェニル、イソフタル酸モノメチル、イソフタル酸モノエチル、イソフタル酸モノプロピル、イソフタル酸モノフェニル、2,6-ナフタレン酸モノメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸モノエチル、2,6-ナフタレン酸モノプロピル、2,6-ナフタレン酸モノフェニル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸モノメチル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸モノエチル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸モノプロピル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸モノフェニルなどのモノエステル類、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジプロピル、イソフタル酸ジフェニル、2,6-ナフタレン酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジエチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジプロピル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジプロピル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニルなどのジエステル類などを挙げることができる。これらの中でも、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、テレフタル酸ジメチルエステル、イソフタル酸ジメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジフェニルエス

テル、イソフタル酸ジフェニルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジフェニルエステル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニルエステルなどが好ましい。また、これらの芳香族ジカルボン酸化合物類は、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0024】本発明に用いられる一般式〔VIII〕で示される化合物としては、置換基の位置は、メタ、パラのいずれでもよいが、特に好ましくはパラ位である。その具体例としては、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-7-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、3-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、2-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、1-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、4-ヒドロキシ-4''-ターフェニルカルボン酸、4-アセトキシ安息香酸、3-アセトキシ安息香酸、2-アセトキシ-6-ナフトエ酸、2-アセトキシ-7-ナフトエ酸、2-アセトキシ-4-ナフトエ酸、1-アセトキシ-4-ナフトエ酸、4-アセトキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、3-アセトキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、2-アセトキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、1-アセトキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、4-アセトキシ-4''-ターフェニルカルボン酸、4-ブロボキシ安息香酸、3-ブロボキシ安息香酸、2-ブロボキシ-6-ナフトエ酸、2-ブロボキシ-7-ナフトエ酸、2-ブロボキシ-4-ナフトエ酸、1-ブロボキシ-4-ナフトエ酸、4-ブロボキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、3-ブロボキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、2-ブロボキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、1-ブロボキシ-4'-ビフェニルカルボン酸、4-ブロボキシ-4''-ターフェニルカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、3-ヒドロキシ安息香酸メチル、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸メチル、2-ヒドロキシ-7-ナフトエ酸メチル、2-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸メチル、1-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸メチル、4-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸メチル、3-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸メチル、2-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸メチル、1-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸メチル、4-ヒドロキシ-4''-ターフェニルカルボン酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸フェニル、3-ヒドロキシ安息香酸フェニル、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸フェニル、2-ヒドロキシ-7-ナフトエ酸フェニル、2-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸フェニル、1-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸フェニル、4-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸フェニル、3-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸フェニル、2-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸フェニ

ル、1-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸フェニル、4-ヒドロキシ-4''-ターフェニルカルボン酸フェニルなどが挙げられる。メチル、フェニルエステルの他、エチル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステルなどの高級脂肪族エステルを用いることができる。また、これらの芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物類は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0025】(全芳香族液晶性ポリエステルの利用) 本発明の全芳香族液晶性ポリエステルは、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形などの通常の溶融成形に供することができ、三次元成形品、フィルム、繊維、容器などに加工することが可能である。また、他の熱可塑性樹脂と混合することによってポリマーアロイとすることもできる。尚、成形時には本発明の全芳香族液晶性ポリエステルに、ガラス繊維、炭素繊維などの強化剤、充填剤、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、離形剤などの添加剤を添加して、成形品に所望の特性を付与することができる。

【0026】

【実施例】次に、実施例によって、本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

攪拌装置、窒素導入管、蒸留凝縮器、温度計を備えた重合管中に4,4'-ジアセトキシ-2,2'-3,3'-5,5'-ヘキサメチルビフェニル(化合物V) 1.418g (4.0ミリモル)、フェニルハイドロキノンジアセテート(化合物VI) 1.081g (4.0ミリモル)、テレフタル酸(化合物VII) 1.329g (8.0ミリモル)、アセトキシ安息香酸(化合物VIII) 0.360g (2.0ミリモル)を投入した(これより得られる反応生成物の各構造単位のモル比は[I] / [II] / [III] / [IV] = 4 / 4 / 8 / 2である)。この反応系に減圧、窒素導入を3回繰り返し、反応系内の雰囲気窒素を窒素に置換した。窒素気流下、240℃で20分間加熱攪拌し、続いて280℃で20分間反応させた。この段階で、酢酸が早く流出した。続いて300℃で40分間、320℃で20分間加熱攪拌を続け、350℃に昇温し、300 Torrに減圧して10分間反応させ、更に350℃で0.5 Torrで20分間反応させ、重合を完結さ

せた。反応系内を窒素で常圧に戻し、重合物を取り出した。この重合物の液晶開始温度は、417℃であり、良好な光学異方性を示した。その他の物性を含め、結果を表1に示す。

【0027】実施例 2~6

実施例1において、原料モル比を表1に記載のとおりに変化させた以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0028】比較例 1

10 実施例1において、アセトキシ安息香酸を用いなかった以外は、実施例1と同様にして反応を行った。結果を表1に示す。

比較例 2

実施例4においてアセトキシ安息香酸を用いなかった以外は、実施例4と同様にして反応を行った。結果を表1に示す。1部のポリマーでは液晶性を発現しなかった。

【0029】実施例 7~9

20 実施例1のフェニルハイドロキノンジアセテートをクロロハイドロキノンに変更し、原料のモル比を表2に記載のようにした以外は、実施例1と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

【0030】比較例 3

実施例7において、アセトキシ安息香酸を用いなかった以外は実施例7と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

注) η_{inh} : 対数粘度 0.1 g/dl, 30℃、ウベローデ粘度計

溶媒; フェノール/p-クロロフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン (W/W/W=25/40/25) 中で測定

Tg: ガラス転移温度 DSC測定 (20℃/分、窒素中)

Tm: 液晶開始温度 (液晶性を示さない場合は熔融温度)

DSC測定 (20℃/分、窒素中)

Td: 重量減少開始温度 DSC測定 (20℃/分、窒素中)

【0031】

【表1】

表 1

	(I):(II):(III):(IV) (モル比)	η_{inh}	$T_g(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_d(^{\circ}C)$	液晶性
実施例 1	4 : 4 : 8 : 2	1.36	153	417	511	有り
実施例 2	3 : 3 : 6 : 4	2.54	162	404	518	有り
実施例 3	2 : 2 : 4 : 6	1.01	147	402	523	有り
実施例 4	$\frac{8}{3} : \frac{16}{3} : 8 : 2$	1.44	156	218	423	有り
実施例 5	2 : 4 : 6 : 4	2.31	160	210	412	有り
実施例 6	$\frac{4}{3} : \frac{8}{3} : 4 : 6$	2.63	145	231	458	有り
比較例 1	5 : 5 : 10 : 0	2.91	169	439	485	なし
比較例 2	$\frac{10}{3} : \frac{20}{3} : 10 : 0$	2.52	167	329	479	有り

【0032】

* * 【表2】

表 2

	(I):(II):(III):(IV) (モル比)	η_{inh}	$T_g(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	液晶性
実施例 7	$\frac{8}{3} : \frac{16}{3} : 8 : 2$	—	171	304	有り
実施例 8	2 : 4 : 6 : 4	—	171	312	有り
実施例 9	$\frac{4}{3} : \frac{8}{3} : 4 : 6$	—	169	359	有り
比較例 3	$\frac{10}{3} : \frac{20}{3} : 10 : 0$	—	178	387	有り

【0033】

【発明の効果】本発明の全芳香族液晶性ポリエステルは、溶融温度が200～420℃であり、また、優れた成形加工性があるので、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形などの通常の溶融成形に供することができ、三次元成形品、フィルム、繊維、容器などに加工することが可能である。また、他の熱可塑性樹脂と混合す

ることによってポリマーアロイ化することもできる。得られた成形品は、優れた機械的性質を示し、また、成形時には本発明の全芳香族液晶性ポリエステルに、ガラス繊維、炭素繊維、などの強化剤、充填剤、酸化防止剤、可塑剤、離形材などの添加物を添加して、成形品に所望の特性を付与することができるので、広範な応用分野に使用することができる。